

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012208804    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1999-014910/199902  
XRPX Acc No: N99-011681

**Magneto-resistive film for non-destructive reading of solid state memory**  
**- has alternate layers of ferromagnetic and non-magnetic materials**  
**laminated, and is formed in holes of porous alumite film on aluminium**  
**alloy substrate**

Patent Assignee: NIPPON STEEL CORP (YAWA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10283618	A	19981023	JP 97102744	A	19970404	199902 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97102744 A 19970404

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10283618	A		8	G11B-005/39	

Abstract (Basic): JP 10283618 A ✓

The magneto-resistive film has multiple layers with a ferromagnetic layer (26,28) of thickness 5-100Angstroms and a non-magnetic layer of thickness 5-300Angstroms, alternately laminated. This multilayer film is filled up in a set of minute holes (13) of porous alumite film formed on an aluminium alloy substrate (11).

ADVANTAGE - Simplifies manufacturing process of memory. Prevents degradation of magnetic property.

Dwg.3/5

Title Terms: MAGNETO; RESISTOR; FILM; NON; DESTROY; READ; SOLID; STATE;  
MEMORY; ALTERNATE; LAYER; FERROMAGNETIC; NON; MAGNETIC; MATERIAL;  
LAMINATE; FORMING; HOLE; POROUS; ALUMITE; FILM; ALUMINIUM; ALLOY;  
SUBSTRATE

Derwent Class: T03; U12; U14; V02

International Patent Class (Main): G11B-005/39

International Patent Class (Additional): G11C-011/15; H01F-010/26;  
H01L-043/08

File Segment: EPI

Manual Codes (EPI/S-X): T03-A03C; U12-B01B; U14-A04; V02-B

THIS PAGE IS BLANK

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-283618

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I	
G 1 1 B 5/39		G 1 1 B 5/39	
G 1 1 C 11/15		G 1 1 C 11/15	
H 0 1 F 10/26		H 0 1 F 10/26	
H 0 1 L 43/08		H 0 1 L 43/08	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)			

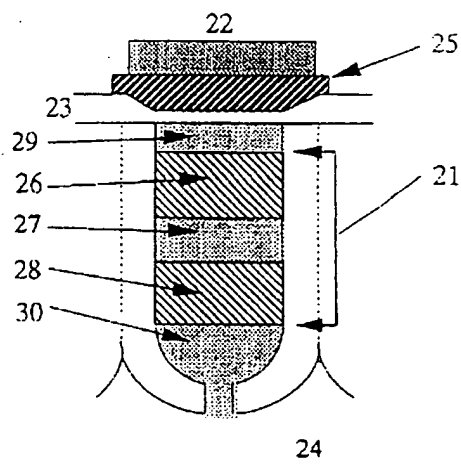
(21) 出願番号	特願平9-102744	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月4日	(72) 発明者	太屋岡 篤憲 福岡県北九州市小倉南区守垣2-12-1 リンデンハイツ守垣307号
		(72) 発明者	山崎 二郎 福岡県福岡市東区御島崎1-32-204
		(72) 発明者	藤本 辰雄 川崎市中原区井田3丁目35番1号 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
		(74) 代理人	弁理士 國分 孝悦

(54) 【発明の名称】 磁気抵抗効果膜、それを用いたメモリー素子、及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大きさや分布が一樣且つ制御可能な微小の磁気抵抗多層膜を備えてなる磁気抵抗効果膜、それを用いたメモリー素子及びそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔質アルマイト膜（金属アルミニウム基板）11の微細孔13中に、強磁性層と非磁性層とが交互に積層した構造を有する磁気抵抗多層膜16が充填されて磁気抵抗効果膜が構成され、更にその上部に情報読み出し用電気導線23と情報記録用電気導線22とが設けられてメモリー素子が構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面上に形成された多孔質アルマイト膜の微細孔中に磁気抵抗多層膜が充填され、且つ前記磁気抵抗多層膜が厚さ5Å～100Åの強磁性層と、厚さ5Å～300Åの非磁性層とが交互に積層した構造を有していることを特徴とする磁気抵抗効果膜。

【請求項2】 基板上に形成された多孔質アルマイト薄膜の微細孔中に前記磁気抵抗多層膜が充填されていることを特徴とする請求項1に記載の磁気抵抗効果膜。

【請求項3】 前記磁気抵抗多層膜を構成する前記非磁性層が銅、銀、あるいは金、あるいはそれらの少なくとも一種を主成分とする非磁性金属からなるとともに、前記強磁性層がコバルト、あるいはコバルト、鉄、あるいはニッケル、あるいはそれらの少なくとも一種を主成分とする強磁性金属からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の磁気抵抗効果膜。

【請求項4】 前記磁気抵抗多層膜を構成する前記強磁性層が、保磁力が異なる強磁性金属からなる二種の強磁性膜が前記非磁性層を介して交互に積層された構造を有していることを特徴とする請求項3に記載の磁気抵抗効果膜。

【請求項5】 前記磁気抵抗多層膜を構成する二種の前記強磁性膜のうち、高保磁力の前記強磁性膜がコバルトを主成分とする強磁性金属からなり、低保磁力の前記強磁性層が鉄、あるいはニッケル、あるいはそれらの少なくとも一種を主成分とする強磁性金属からなることを特徴とする請求項4に記載の磁気抵抗効果膜。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の磁気抵抗効果膜を記録保持部とし、その上部に前記磁気抵抗多層膜と電気的に接合された情報読み出し用電気導線と、それらと電気的に絶縁された情報記録用電気導線とが設けられた構造を有することを特徴とするメモリ素子。

【請求項7】 アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面を陽極酸化処理することによって微細孔を生成する工程と、

しかる後に、電解パルスメッキ法によって該微細孔中に磁気抵抗多層膜を充填する工程とを有することを特徴とする磁気抵抗効果膜の製造方法。

【請求項8】 アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面を陽極酸化処理することによって微細孔を生成する工程と、

引き続いて、電解パルスメッキ法によって該微細孔中に磁気抵抗多層膜を充填する工程と、

しかる後に、前記磁気抵抗効果膜の表面に情報記録用電気導線及び情報読み出し用電気導線を所定のパターンに形成する工程とを有することを特徴とするメモリ素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、巨大磁気抵抗効果を発現する磁気抵抗効果膜に関するもの、およびそれを用いた書き込み、および非破壊読み出し可能な磁性固体メモリに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】1989年、Baibichらをはじめとする研究グループによって、強磁性金属薄膜と非磁性金属薄膜が交互に積層された構造を有する強磁性多層膜において、巨大磁気抵抗効果（以下、GMR効果と略称する）が発見された。GMR効果とは、上記のような多層膜において、隣接する強磁性層の磁化の相対的配列を、外部磁場を印加することによって反平行から平行配列に強制的に変化させると、多層膜の電気抵抗が著しく減少する現象を称するものである。本現象の物理的メカニズムの詳細については、未だ学会においても議論の途上であり、完全に解明されるに至っていない。現時点では、定性的には電気伝導現象が伝導電子のスピン方向に依存するという、強磁性金属特有の電気伝導特性が密接に絡んだ現象として理解されている。

【0003】概略して述べるならば、隣接する強磁性層の磁化の配列に依存して多層膜内の界面における伝導電子のスピン散乱頻度が変化する、いわば電気伝導の量子的な効果に起因する現象である。すなわち、磁化が反平行に配列する場合にはスピン散乱が大きくなり、多層膜の電気抵抗が増加する。ところが外部磁場の印加等により隣接する磁化を平行にすると、磁化と平行なスピンを持つ伝導電子の散乱頻度が小さくなり、その結果多層膜の電気抵抗が減少する。このようなGMR効果は、従来まで主として用いられていたパーマロイ（Fe-Ni系合金）薄膜をはじめとする磁気抵抗材料と比較すると、その抵抗変化率は多層膜の構成如何によっては数十倍以上にも達する。本GMR効果を応用すれば、微弱な磁界の変化を大きな電圧出力として高感度で検出できる。このため、その発見以来様々な用途に供されており、近年では次世代高密度磁気記録装置（HDD）用の読み出し用磁気ヘッド等の例に挙げられるように、本効果を利用した各種の高感度磁場センサーが実用化されつつある。また他方で、磁場センサー以外にも、GMR効果を応用する新しい磁性固体デバイスが次々に提案されており、その一例としてGMRメモリ（特開平6-243673号公報）を挙げることができる。

【0004】GMRメモリは、記録情報の書き込み、および非破壊読み出しが、原理的にはほぼ無限回に亘って可能であるという、従来の半導体メモリには無い特徴を持つ。メモリの記録保持部分は基本的には強磁性層／非磁性層／強磁性層の三層構造を有する多層膜によって構成されており、このうちの強磁性層の一方は低保磁力の、また他方は高保磁力の特性を有する異種の強磁性金属（以下、それぞれ低保磁力層、および高保磁力層と

称する)からなる。記録情報の内容は高保磁力層の磁化の向きの違いによって「1」、または「0」が定義される。記録の書き込み方法であるが、多層膜近傍に絶縁層を介して設置された金属導線(ワードライン)に所定の電流を流し、導線の周囲に環状に発生する誘導磁場を利用する。ここで、電流値は高保磁力層の保磁力を十分に越える強さの誘導磁場が発生するように調整されており、電流の向きを反転することにより高保磁力層の磁化方向を変えることができる。また、記録情報の読み出しには、磁化の相対的配列によって多層膜の電気抵抗が異なるGMR効果が利用される。

【0005】すなわち、例えばJpn. J. Appl. Phys. 34(1995)p. L415において提案されているように、ワードラインに交流電流を流し、その電流の最大振幅値を、高保磁力層の保磁力には及ばないが低保磁力層の保磁力を越える誘導磁場が発生するように調整しておく。このような場合、低保磁力層の磁化のみが誘導磁場に追従して反転する。従って、高保磁力層の磁化方向、すなわち記録内容によって位相が180度異なる出力交流電圧が、別途に設けられたセンスラインを通して得られ、出力波形の位相差によって記録情報内容を判別することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、これらの磁性固体メモリーの製造、及び集積化を図る際には、多層膜にパターニング処理を施し、微細加工して所望の素子形状を有した数 $\mu\text{m}$ 角、あるいはそれ以下の微小な多層膜にする必要がある。従来では、例えば特開平6-84347号公報において述べられているように、まず電子ビーム蒸着法やスパッタリング法をはじめとする方法により磁気抵抗多層膜を形成し、しかる後にリフトオフ、あるいは乾式エッチング等のような、公知となっている方法(特開平7-45430号公報や特開平7-12449号公報等)によって磁気抵抗多層膜の微細化を行うのが通例であった。

【0007】しかしながら、これらの方法では磁気抵抗多層膜のパターニング形状を特定するために少なくとも一枚以上のマスクを必要とし、またレジスト等の膜形成やリフトオフなどの多段階プロセスを経るために作製プロセスが煩雑になり、磁性固体メモリーの製造コストを押し上げる要因になっているという問題を有していた。またこれらの微細加工プロセスの過程において、磁気抵抗多層膜本体に与える熱、あるいは機械的損傷が無視できず、結果的に多層膜本来のGMR特性が劣化してしまう。従って、磁気抵抗多層膜の微細加工の工程を簡略化でき、かつ磁気抵抗多層膜本来の良好な磁気抵抗特性を劣化させない新しい微細加工法が望まれていた。

【0008】近年、C. R. Martinらは、重イオン照射処理を施すことにより多数の微細孔を形成させたポリ炭酸エステル膜(Polycarbonate)に

おいて、その微細孔内に湿式メッキ法によって磁気抵抗多層膜を充填する方法が提案された(Advanced Material, vol. 3(1991)p. 457)。本法によれば機械的な微細加工を経ずに、微小な柱状、あるいは細線状の多層膜を直接得ることができ、このため熱、あるいは機械的損傷によるGMR特性の劣化を回避できる。また、このような磁気抵抗効果膜を利用して磁性固体メモリーを作製することも提案されている(王及び中村、日本応用磁気学会誌、20(1996)p. 369)。

【0009】しかしながら、このような微細孔生成処理を施したポリ炭酸エステル膜では、作製プロセス上の制約から微細孔の分布は基本的にはランダムであり、場合によってはメッキによって作製された微小多層膜の隣接間距離が極端に小さいものが現れてしまう。このような場合、近接微小多層膜間に強い磁気的相互作用が誘発されるため、微小多層膜の磁気的分離が不可能になり、誤動作を引き起こす等、メモリーに供する磁気抵抗効果膜としては使用しにくいという欠点を持つ。

【0010】一方、上述の重イオン照射ポリ炭酸エステル膜とほぼ同様な微細孔は、金属アルミニウム表面のアルマイト膜中に陽極酸化等の電気化学的手法によっても形成できることが知られている。その作製法および生成メカニズムについては、例えばProceeding of the Royal Society of London, A317(1970)p. 511などに詳しく述べられている。微細孔の径はほぼ均一であり、アルマイト膜の生成条件や微細孔形成時のエッチング条件を調節することにより微細孔の径の大きさを制御することも可能である。

【0011】また更には、それらがハニカム(蜂の巣)状に整然と配列し、かつ微細孔の面密度を任意に制御できるという特徴を有する。またこのような微細孔中に、交流電解メッキ法によって単一の強磁性金属を微細孔内に充填し、充填金属の形状磁気異方性を利用して垂直磁気記録膜として利用することが提案されている(例えば、Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 54-57(1986)p. 1681)。しかしながら、このような垂直磁気記録膜は、充填された磁性金属の垂直方向の磁化反転を利用するものであり、複数の強磁性金属が積層した構造を持つ多層膜のGMR効果を応用する本発明のメモリーとは本質的に異なるものである。

【0012】本発明は、上記従来例中に記載された欠点を改善することを鑑み為されたものであって、磁気抵抗多層膜自体に機械的なパターニングを施す必要がなく、またその大きさや分布が、一様かつ制御可能な磁気抵抗効果膜を提供することを目的とするものであり、またその磁気抵抗効果膜を利用したメモリーを提供することを目的とするものである。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の磁気抵抗効果膜は、アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面上に形成された多孔質アルマイト膜の微細孔中に磁気抵抗多層膜が充填され、且つ前記磁気抵抗多層膜が厚さ5Å～100Åの強磁性層と、厚さ5Å～300Åの非磁性層とが交互に積層した構造を有している。

【0014】本発明の磁気抵抗効果膜の一態様においては、基板上に形成された多孔質アルマイト薄膜の微細孔中に前記磁気抵抗多層膜が充填されている。

【0015】本発明の磁気抵抗効果膜の一態様においては、前記磁気抵抗多層膜を構成する前記非磁性層が銅、銀、あるいは金、あるいはそれらの少なくとも一種を主成分とする非磁性金属からなるとともに、前記強磁性層がコバルト、あるいはコバルト、鉄、あるいはニッケル、あるいはそれらの少なくとも一種を主成分とする強磁性金属からなる。

【0016】本発明の磁気抵抗効果膜の一態様においては、前記磁気抵抗多層膜を構成する前記強磁性層が、保磁力が異なる強磁性金属からなる二種の強磁性層が前記非磁性層を介して交互に積層された構造を有している。

【0017】本発明の磁気抵抗効果膜の一態様においては、前記磁気抵抗多層膜を構成する二種の前記強磁性層のうち、高保磁力の前記強磁性層がコバルトを主成分とする強磁性金属からなり、低保磁力の前記強磁性層が鉄、あるいはニッケル、あるいはそれらの少なくとも一種を主成分とする強磁性金属からなる。

【0018】本発明のメモリー素子は、上述の磁気抵抗効果膜を記録保持部とし、その上部に前記磁気抵抗多層膜と電気的に接合された情報読み出し用電気導線と、それらと電気的に絶縁された情報記録用電気導線が設けられた構造を有する。

【0019】本発明の磁気抵抗効果膜の製造方法は、アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面を陽極酸化処理することによって微細孔を生成する工程と、しかる後に、電解パルスメッキ法によって該微細孔中に磁気抵抗多層膜を充填する工程とを有する。

【0020】本発明のメモリー素子の製造方法は、アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面を陽極酸化処理することによって微細孔を生成する工程と、引き続いて、電解パルスメッキ法によって該微細孔中に磁気抵抗多層膜を充填する工程と、しかる後に、前記磁気抵抗効果膜の表面に情報記録用電気導線及び情報読み出し用電気導線を所定のパターンに形成する工程とを有する。

## 【0021】

【発明の実施の形態】本発明者らは、前述の目的を達成するために、アルミニウムあるいはアルミニウム合金からなる、バルク体あるいは薄膜の表面上に、陽極酸化等の方法によって形成された多孔質アルマイト膜の微細孔中に磁気抵抗多層膜が充填され、かつ上記磁気抵抗多層

膜が厚さ5Å～100Åの強磁性金属層と、厚さ5Å～300Åの非磁性金属層が交互に積層した構造を有する磁気抵抗効果膜が有効であることを見いだした。また、このような磁気抵抗効果膜を記録保持部として用い、かつその近傍に絶縁膜を介して設けられた情報記録用電気導線、および情報読み出し用電気導線が設けられた構造を持つメモリー素子を発明した。

【0022】先ず、磁気抵抗効果膜の構成について詳細に説明する。図1に、本発明の磁気抵抗効果膜の概略図を示す。本発明の磁気抵抗効果膜は、アルミニウムあるいはアルミニウム合金からなる、バルク体あるいは薄膜の表面上(図1中の11)の酸化アルミニウム層12(以下、多孔質アルマイト膜と略称する)に陽極酸化によって形成された微細孔13中に、磁気抵抗多層膜14が充填された構造を持つ。多孔質アルマイト膜はシリコン、あるいは硝子等の各種基板上に形成されたアルミニウム、あるいはアルミニウム合金の薄膜から作製されたものであってもよい。

【0023】Proceeding of the Royal Society of London, A317(1970)p. 511に詳しく述べられているように、アルマイト膜の生成条件や微細孔形成時のエッチング条件を調節することにより、微細孔の孔径距離(図1中の16)や孔間距離(図1中の17)を制御することが出来る。微細孔の深さであるが、磁気抵抗効果膜がGMR効果を発現するためには、磁気抵抗多層膜14は少なくとも強磁性層/非磁性層/強磁性層の三相構造を持つ必要がある。このため、微細孔の深さとしては、各層が5Åの厚さを持つ磁気抵抗多層膜の場合に必要な15Å以上であれば十分である。勿論、磁気抵抗多層膜は強磁性層/非磁性層を多数回繰り返して積層させた構造であってもよい。この場合には、磁気抵抗多層膜の厚さに応じて微細孔の深さを大きくする必要がある。図1中の15は微細孔の最下部に形成される、電気伝導性金属からなる下地層であり、積層回数が多い磁気抵抗多層膜の積層状態を向上することに有効であるが、本実施形態の必須要素ではなく、従って形成しなくてもよい。

【0024】ここで、強磁性層は鉄、コバルト、あるいはニッケル、もしくはこれらの元素のうち少なくとも一種からなる電気伝導性強磁性金属から構成され、またその膜厚は5Å～100Åである。5Å未満では強磁性が不安定化し、また100Åを越えるとGMR効果が過小になって有効な磁気抵抗多層膜になり得ない。また、非磁性層であるが、銅、金、銀、あるいはこれらのうち少なくとも一種からなる電気伝導性非磁性金属からなり、より好ましくは銅で構成される。非磁性層の膜厚は5Å～300Åである。5Å未満では隣接する強磁性層が強く交換結合するために磁化反転が起こらない。また、300Åを越えると前述の場合と同様、GMR効果が過小になり、有効な磁気抵抗多層膜になり得ない。また、各

層には実質的にGMR効果に影響を与えない程度の磁性、あるいは非磁性不純物が含まれていてもよい。

【0025】次に、このような磁気抵抗多層膜を、多孔質アルマイト膜の微細孔中に充填して磁気抵抗効果膜とする方法について説明する。

【0026】表面を清浄したアルミニウム、あるいはアルミニウム合金の表面に0.3%程度のシュウ酸溶液中で陽極酸化を施すことにより直径約0.1 $\mu$ m程度の微細孔を有する多孔質アルマイト膜が形成される。勿論、微細孔の径や面密度は陽極酸化時の条件により変化する。陽極酸化直後の状態では微細孔の下部にはバリア層(図1中の18)と呼ばれるアルミナ絶縁層が存在するため、孔は金属アルミニウム本体とは直結していないが、このような場合でも交流電解メッキ法により金属物質を充填することができる。しかしながら、交流電解メッキ法では金属物質の充填はせいぜい深さ約2.0 $\mu$ m程度までが限度であり、また均一な多層構造を有する多層膜が出来にくい。

【0027】このような問題点は以下のような直流メッキ法を採用することにより解決できる。すなわち、微細孔形成処理に引き続いて1%リン酸溶液中で5mV以下の電圧を試料に印加すると、バリア層に微細な孔が開くため微細孔と金属アルミニウム部分が貫通する結果、直流メッキが可能となり微細孔への金属物質の充填を安定して行うことができるようになる。発明者らの実験では、少なくとも長さ0.5mmまではほぼ問題無く極細線状の良質な多層構造を持った磁気抵抗多層膜が出来ることが確認している。

【0028】引き続いて、例えばNalietらによって提案されているように、電解パルスメッキ法等によって、金属アルミニウム部分と直結した微細孔の中に磁気抵抗多層膜を形成することができる(Journal of Applied Physics, 79(1996)p. 6884)。すなわち、例えば銅とコバルトの硫酸塩混合水溶液中では、双方の金属イオンの電析電位が異なり、一般的にはコバルトの電析電位が高いことが知られている。電解パルスメッキ法ではこの現象を応用する。まずメッキ液中に浸漬した試料に、銅の電析電位よりは大きいコバルトの電析電位を越えない矩形波のパルス電位を印加する。これにより微細孔中には銅が電析し、厚さ数十 $\text{\AA}$ の銅層が微細孔内に形成される。

【0029】次に、引き続いてコバルトの電析電位を越える十分大きな矩形波パルス電位を印加すると同じく厚さ数十 $\text{\AA}$ のコバルト層が微細孔内の銅層上に形成される。このとき若干の銅原子がコバルト層中に混入することが避けられないが、混入量はメッキ条件やメッキ液組成を制御することにより数%レベル以下に下げることができる。また各層の膜厚は矩形波パルス電位のパルス幅(印加時間)を調整することで制御できる。以上のようなパルスメッキを繰り返すことにより、最終的に所望の

構造を有する磁気抵抗多層膜が微細孔中に充填された磁気抵抗効果膜を得ることができる。

【0030】次に、磁気抵抗効果膜を記録保持部として用いたメモリー素子の構成について説明する。図3及び図4に、本発明の磁気抵抗効果膜を用いたメモリー素子の一例を示す。

【0031】メモリー素子は、磁気抵抗効果膜を構成する各微小多層膜が単位メモリービットに相当し、前述の多孔質アルマイト膜中に磁気抵抗多層膜が充填された磁気抵抗効果膜(図3及び図4中の21)からなる記録保持部、磁気抵抗多層膜の近傍に設けられた情報記録用電気導線22および情報読み出し用電気導線23からなる。ここで、情報読み出し用電気導線は記録保持部に電氣的に結合され、また情報記録用電気導線は磁気抵抗多層膜および情報読み出し用電気導線と電氣的に絶縁されている必要がある。図3及び図4では、磁気抵抗多層膜が強磁性層28/非磁性層27/強磁性層26の三層構造からなり、下地層30とオーバーフロー29により磁気抵抗多層膜が挟持された形の磁気抵抗効果膜を用いたメモリー素子について例示されているが、勿論、強磁性層/非磁性層の基本単位を繰り返し積層した多層構造の磁気抵抗効果膜であってもよい。

【0032】情報の書き込み、および読み出しの方法であるが、ここでは、保磁力の異なる強磁性金属からなる二種の強磁性層(以下、それぞれ高保磁力層、および低保磁力層と略記する)及び非磁性層を積層した、「高保磁力層/非磁性層/低保磁力層」の三層構造を有する磁気抵抗多層膜を記録保持部に用いたメモリーの例について、その概略を述べる。

【0033】まず、予め一方に十分大きな磁場を印加することにより高保磁力層および低保磁力層の磁化を同一方向に磁化しておく。次に、情報記録用電気導線(図3及び図4中の22)に電流を流す。このとき、電流値は発生する環状磁場の大きさが、低保磁力層の保磁力よりは大きい、高保磁力層のそれを越えないように調整される。従って、記録用電気導線から発生する環状磁場によって低保磁力層の磁化だけが回転する。記録情報は両強磁性層の磁化の相対的な配列の違いによって定義され、例えば平行配列は「1」、反平行配列は「0」のように決められる。

【0034】次に、記録の読み出しであるが、多層膜のGMR効果を利用する。すなわち、情報読み出し用電気導線(図3及び図4中の23)に、発生する環状磁場の大きさが低保磁力層の保磁力を越えない微弱な電流を流し、電気伝導性基板24との間の電圧降下を読み取ることで行われる。上述の方法以外にも、従来の技術の項で説明したように、基本的には特開平6-243573号公報において述べられている方法と同様に行ってもよい。このようなメモリーは、基本的には本発明の磁気抵抗効果膜の表面に、例えばアルミニウムあるいは銅等

の良伝導性金属を、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法等の方法により磁気抵抗効果膜上に製膜し、しかる後にリフトオフ、あるいは乾式エッチング等のような公知となっている方法（例えば特開平7-45430号公報や特開平7-12449号公報等）によって所望の構造を付与することにより作製することができる。絶縁膜についても、蒸着金属の大気中酸化や酸素グロー放電中に蒸着金属を暴露する等の方法によって作製できる。

【0035】ここで、メモリー作製時に施される機械的微細加工は電気配線部分（図3及び図4中の22、23、および25）のみに加えられるものであって、多層膜自体には何等加工作用は及ばない。従って、メモリー作製時において機械的微細加工による特性劣化は生じない。

【0036】以上、強磁性金属が非磁性金属によって隔てられた多層構造を有する磁気抵抗多層膜が、多孔質アルマイト膜の微細孔に充填された構造を持つ磁気抵抗効果膜及びこの磁気抵抗効果膜を用いたGMRメモリーに関する実施形態について詳述した。このようにして作製された磁気抵抗効果膜は、それを構成する微小な磁気抵抗多層膜の周囲が絶縁性のアルマイト膜で囲まれているために周辺の磁気抵抗多層膜と電気的に完全に隔離されており、また微細孔の間隔もほぼ一定であるために微小磁気抵抗多層膜間の磁気的分離性も良い。更に微細孔の径や孔間の距離を制御することにより微小多層膜の集積度を任意に設定できるという特徴も合わせ持つ。メモリーとして応用する場合、微細孔に充填された各々の微小磁気抵抗多層膜が単位メモリービットに相当する。多層膜本体に機械的な微細加工を施す必要がなく、従って従来のフォトリソグラフィ法等で問題になっていた微細加工によるGMR特性の劣化を起こすことがない。従って、磁気抵抗多層膜本来の良好なGMR特性を損なうことなく、そのままメモリーに供することができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明のいくつかの実施例について説明する。

【0038】（実施例1）表面を清浄した大きさ $20 \times 20 \times 0.5$  (mm<sup>3</sup>)のアルミニウム板の表面に0.

3%シュウ酸溶液中で陽極酸化を施すことにより直径約0.1  $\mu$ mの微細孔を有する酸化アルミニウム製多孔質膜を作製した。次に、30 g/lの硫酸銅と10 g/lの硫酸の混合液中で電解メッキ法により微細孔中に銅の下地層を形成した。なお陽極には炭素板を用い、メッキ時の電流密度は0.4 A/cm<sup>2</sup>、通電時間は10分である。引き続いて、電流制御方式のパルスメッキ法によりそれぞれ膜厚が50  $\text{\AA}$ のコバルトおよび銅が交互に積層された多層膜を形成した。使用したメッキ液は200 g/lの硫酸コバルト7水和物、30 g/lの硫酸銅5水和物、および10 g/l硫酸の混合液である。本実験ではパルス周期を480回繰り返している。ここで、パルスメッキ法ではコバルト層形成中に若干の銅原子の混入が予想されるが、EPMAによる定量分析の結果では、コバルト層中への銅の混入量は約2%以下であることが判明しており、強磁性層への非磁性銅原子の混入はほぼ無視できるレベルである。

【0039】図2に、充填後の多孔質アルマイト膜の二次電子(SEM)像を示す。ほぼ等しい径の微細な孔がハニカム（蜂の巣）状に等間隔に配列しているのが判る。

【0040】このようにして作製された磁気抵抗効果膜に、パルスメッキ終了後、30 g/lの硫酸銅と10 g/lの硫酸の混合液中で直流メッキを施し、銅を磁気抵抗効果膜の表面にオーバーフローさせた。さらに試料の下部金属アルミニウム部分および表面金属銅部分にそれぞれ端子を設け、DCブリッジ法により外部印加磁場下で電気抵抗を測定した。図5は試料の任意の面内方向に $\pm 10$  kOeの磁場を印加した際の磁気抵抗効果膜の電気抵抗測定結果を示す。図5より明らかなように試料は明確なGMR効果を示しており、パルスメッキ法により明確な多層構造を有する磁気抵抗効果膜が微細孔中に形成されていることが判る。本試料の抵抗変化率は0.98%、また飽和磁場は約4 kOeであった（表1）。この特性は、GMRメモリーをはじめとする磁性固体デバイスに十分に供試できるものである。

【0041】

【表1】

試料	多層膜構成/膜厚 (Å)	周期数	抵抗変化率 (%)
No.1	Co(50Å)/Cu(50Å)	480	0.98

【0042】（実施例2） $20 \times 40$  (mm<sup>2</sup>)に切り出したシリコン(100)単結晶表面上に超高真空中にて電子ビーム蒸着法により膜厚1000  $\mu$ mのアルミニウムを蒸着した。このシリコン単結晶の蒸着面を0.3%シュウ酸溶液に浸漬して陽極酸化を施し、引き続いて実施例1と同様な方法によりコバルトおよび銅層からなる磁気抵抗多層膜を微細孔中に形成し、磁気抵抗効果膜

とした。DCブリッジ法により測定した室温での磁気抵抗変化率の測定結果を表2に示す。磁気抵抗変化率は $\pm 10$  kOeの外部印加磁場下では1.03%であり、実施例1とはほぼ同様な結果が得られた。

【0043】

【表2】



試料	多層膜構成/膜厚 (Å)	周期数	抵抗変化率 (%)
No.2	Co(50Å)/Cu(50Å)	480	1.03

【0044】(実施例3) アルミニウム板の表面に形成した多孔質アルマイト膜の微細孔中に、電解パルスメッキ時のパルス幅を変化させることによりコバルトおよび銅層の膜厚が異なる種々の磁気抵抗効果膜を実施例1と

同様な方法により作製した、その磁気抵抗変化率の測定結果を表3に示す。

【0045】

【表3】

試料	多層膜構成/膜厚 (Å)	周期数	抵抗変化率 (%)
No.3	Co(10Å)/Cu(20Å)	1000	5.03
No.4	Co(80Å)/Cu(50Å)	300	0.86
No.5	Co(200Å)/Cu(50Å)	250	0.11
No.6	Co(50Å)/Cu(100Å)	480	0.42
No.7	Co(50Å)/Cu(500Å)	250	<0.05
No.8	Co(250Å)/Cu(500Å)	250	<0.05

【0046】所定の膜厚範囲内で構成された試料は大きな抵抗変化率を示しているが、強磁性あるいは非磁性あるいは両方の層の膜厚が所定の膜厚範囲を越える(試料5、7および8)と抵抗変化率は0.1%程度、あるいはそれ以下の微小な値を示すに留まっており、実用に供することができない。

【0047】(実施例4) アルミニウム板の表面に形成した多孔質アルマイト膜の微細孔中に、電解パルスメッキ時の電解メッキ液組成を変えることにより強磁性層お

よび非磁性層の構成元素種が異なる種々の磁気抵抗効果膜を、実施例1と同様な方法により作製した。ただし非磁性層は全て銅である。その磁気抵抗変化率の測定結果を表4に示す。この結果より明らかなように、抵抗変化率はほぼ1%を越える大きな値を示しており各種磁性固体デバイスに十分に供試できるものであることがわかる。

【0048】

【表4】

試料	多層膜構成/膜厚 (Å)	周期数	抵抗変化率 (%)
No.9	FeNi(50Å)/Cu(40Å)	1000	1.89
No.10	FeNiCo(40Å)/Cu(50Å)	540	1.02
No.11	FeCo(50Å)/Cu(60Å)	400	1.11
No.12	Co(50Å)/Au(40Å)	400	1.21
No.13	Co(50Å)/Ag(45Å)	400	0.99

【0049】(実施例5) アルミニウム板の表面に形成した多孔質アルマイト膜の微細孔中に、実施例1と同組成および同構造の磁気抵抗多層膜を、電圧制御の電解パルスメッキ法により磁気抵抗効果膜を作製した。その磁気抵抗変化率の測定結果を表5に示す。電圧制御法では一般的により安定した電解メッキを行うことが可能であることが知られているが、本実施例においても電圧制御

メッキ法により明確な界面を持つ多層構造が実現されていることを反映し、12.30%におよぶ大きな抵抗変化率が得られている。このように電圧制御方式の電解パルスメッキを行うことにより抵抗変化率を大きく向上させることができる。

【0050】

【表5】

試料	多層膜構成/膜厚 (Å)	周期数	抵抗変化率 (%)
No.14	Cr(50Å)/Cu(50Å)	1500	12.30

【0051】

【発明の効果】多孔質アルマイト膜に形成された、ハニカム状に分布する均一径を有する微細孔中に作製される本発明の磁気抵抗効果膜は、多層膜本体への機械的な微細加工プロセスを必要としないことからメモリー製造

工程を簡略化できる長所を有する、また同時に微細加工にともなう磁気特性の劣化がなく、磁気抵抗多層膜本来の良好な磁気抵抗変化率を損なうことなく、そのまま磁性固体メモリーに供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1において形成された、多孔質アルマイト膜の微細孔中に磁気多層膜が充填されてなる磁気抵抗効果膜の模式図である。

【図2】本発明の実施例1において形成された、多孔質アルマイト膜の微細孔中に磁気多層膜が充填されてなる磁気抵抗効果膜の金属組織の二次電子(SEM)像を示す顕微鏡写真である。

【図3】本発明の実施形態におけるメモリー素子を示す概略断面図である。

【図4】本発明の実施形態におけるメモリー素子を示す概略平面図である。

【図5】本発明の実施例1において、Co(50Å)/Cu(50Å)の基本構成単位を480回繰り返して作製した磁気抵抗効果膜における、磁気抵抗効果膜の電気抵抗の印加磁界依存性を示す特性図である。

【符号の説明】

11 金属アルミニウム(良導体)基板

12 アルミナ(絶縁体)

13 微細孔

14 微細孔中に充填された強磁性多層膜

15 銅下地層

16 孔径距離(セル径)

17 孔間距離(セル径)

18 バリヤー層孔径

21 磁気抵抗効果膜

22 情報記録用電気導線

23 情報読み出し用電気導線

24 電気伝導性基板(金属アルミニウム)

25 絶縁層

26 強磁性層(低保磁力層)

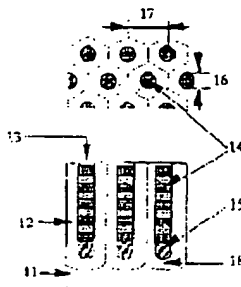
27 非磁性層

28 強磁性層(高保磁力層)

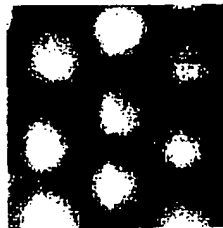
29 オーバーフロー

30 下地層

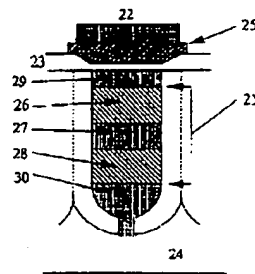
【図1】



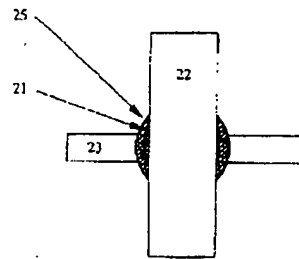
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

